



Process for the preparation of ascorbic acid

Patent Number: DE3843389
Publication date: 1990-06-28
Inventor(s): HESSE MICHAEL DR (DE); LERMER HELMUT DR (DE); STECK WERNER DR (DE); SCHAPER MICHAEL DR (DE)
Applicant(s): BASF AG (DE)
Requested Patent: ☐ DE3843389
Application Number: DE19883843389 19881223
Priority Number(s): DE19883843389 19881223
IPC Classification: B01J29/04; C07D307/62
EC Classification: C07D307/62
Equivalents:

Abstract

Process for the preparation of ascorbic acid, of the formula I,  which is characterised in that 2-keto-L-gulonic acid derivatives of the formula II  in which R can denote H, alkyl or aryl, are reacted in the presence of zeolites as catalysts.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 3843389 A1

51 Int. Cl. 5:
C07 D 307/62
B 01 J 29/04

21 Aktenzeichen: P 38 43 389.3
22 Anmeldetag: 23. 12. 88
43 Offenlegungstag: 28. 6. 90

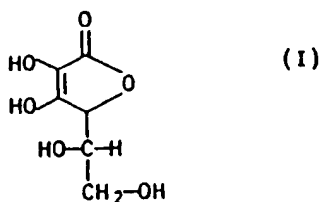
DE 3843389 A1

71 Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

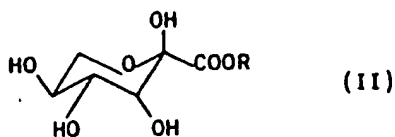
72 Erfinder:
Hesse, Michael, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;
Lerner, Helmut, Dr., 6800 Mannheim, DE; Steck,
Werner, Dr.; Schaper, Michael, Dr., 6700
Ludwigshafen, DE

54 Verfahren zur Herstellung von Ascorbinsäure

Verfahren zur Herstellung von Ascorbinsäure der Formel I,
das



dadurch gekennzeichnet ist, daß man 2-Keto-L-Gulonsäure-
rederivate der Formel II



in der R = H, Alkyl- oder Aryl bedeuten kann, in Gegenwart
von Zeolithen als Katalysatoren umsetzt.

DE 3843389 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ascorbinsäure durch Umsetzung von 2-Keto-L-Gulonsäure oder Derivaten davon in Gegenwart von festen sauren Katalysatoren.

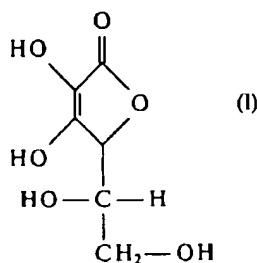
Die Umlagerung von 2-Keto-L-Gulonsäure (KGS) oder deren Derivaten in Ascorbinsäure ist prinzipiell bekannt. In einem Übersichtsartikel wurde diese Problematik umfassend dargestellt (vgl. T.C. Crawford, S.A. Crawford, Adv. in Carbohydr. Chem. 37 (1980), 96—105).

Zur Überführung von KGS in L-Ascorbinsäure werden im allgemeinen Verfahren benutzt, bei denen KGS in aufwendigen Prozeduren umgelagert wird. Diese Umlagerung kann unter verschiedenen Bedingungen erfolgen (z.B. sauer oder basisch über einen KGS-Ester).

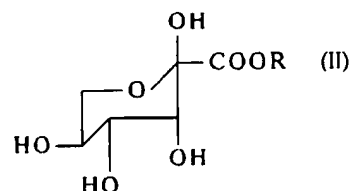
Ein großer Nachteil aller dieser Verfahren ist, daß große Flüssigkeitsvolumina bewegt werden müssen und Reagenzzusätze erforderlich sind, um eine glatte Umlagerung zu ermöglichen. Diese Zusätze führen dabei zu einer erheblichen Salzfracht oder machen weitere Abtrennungen oder umständliche Aufarbeitungsschritte zur Isolierung der empfindlichen Ascorbinsäure erforderlich.

Aus umwelttechnischen und Kostengründen sind diese Verfahrenstechniken daher problematisch und es wurde nach einem Verfahren gesucht, das die o.g. Nachteile vermeidet.

Es wurde nun gefunden, daß sich Ascorbinsäure in einem kontinuierlichen Prozeß an Zeolithen als Katalysator aus KGS oder deren Derivaten unter Vermeidung der o.g. Nachteile herstellen läßt,



dadurch hergestellt, daß man 2-Keto-L-Gulonsäurederivate der Formel II



in der R = H, Alkyl- oder Aryl bedeuten kann, in Gegenwart von Zeolithen als Katalysatoren umsetzt.

Zeolithe sind kristalline Aluminosilikate, die eine hochgeordnete Struktur mit einem starren dreidimensionalen Netzwerk von SiO_4 - oder AlO_4 -Tetraedern besitzen, die durch gemeinsame Sauerstoffatome verbunden sind. Das Verhältnis der Si- und Al-Atome zu Sauerstoff beträgt 1:2. Die Elektrovalenz der Aluminium enthaltenden Tetraeder ist durch Einschluß von Kationen in den Kristall, z.B. eines Alkali- oder Wasserstoffions ausgeglichen. Ein Kationenaustausch ist möglich. Die Räume zwischen den Tetraedern sind von der Dehydration durch Trocknen bzw. Calcinieren von Wassermolekeln besetzt.

In den Zeolithen können anstelle von Aluminium auch andere Elemente wie B, Ga, Fe, Cr, V, As, Sb oder Be isomorph in das Gitter eingebaut werden.

Entsprechend ihrer Struktur werden die Zeolithe in verschiedene Gruppen unterteilt. Sie bilden bei der Mordenit-Gruppe Ketten oder bei der Chabasit-Gruppe Schichten aus Tetraedern die Zeolith-Struktur, während sich bei der Faujasit-Gruppe die Tetraeder zu Polyedern ordnen, z.B. in Form eines Kubooktaeders, der aus Vierringen bzw. Sechsringen aufgebaut ist. Je nach Verknüpfung der Kubooktaeder, wodurch unterschiedlich große Hohlräume und Poren entstehen, unterscheidet man Zeolithe von Typ A, L, X oder Y.

Für das erfindungsgemäße Verfahren in Betracht kommende Katalysatoren sind Zeolithe aus der Mordenit-Gruppe oder engporige Zeolithe vom Erionit- bzw. Chabasit-Typ oder Zeolithe vom Faujasit-Typ, z.B. Y-, X- oder L-Zeolithe.

Besonders vorteilhaft verwendet man Zeolithe vom Pentasiltyp. Diese haben als Grundbaustein einen aus SiO_4 -Tetraedern aufgebauten Fünfring gemeinsam. Sie sind durch ein hohes $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis gekennzeichnet, sowie durch Porengrößen, die zwischen denen der Zeolithe vom Typ A und denen vom Typ X oder Y liegen.

Die verwendbaren Zeolithe können unterschiedliche chemische Zusammensetzung aufweisen. Geeignet sind z.B. Alumino-, Boro-, Eisen-, Beryllium-, Gallium-, Chrom-, Arsen-, Antimon- und Wismutsilikatzeolithe oder deren Gemische sowie Alumino-, Boro-, Gallium-, Eisengerminatzeolithe oder deren Gemische. Insbesondere eignen sich die Alumino-, Boro- oder Eisensilikatzeolithe des Pentasiltyps für das erfindungsgemäße Verfahren. Der Aluminosilikatzeolith wird z.B. aus einer Aluminiumverbindung, vorzugsweise $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und

einer Siliciumkomponente, vorzugsweise hochdispersem Siliciumdioxid in wäßriger Aminlösung, insbesondere in Polyaminen, wie 1,6-Hexandiamin- oder 1,3-Propandiamin- oder Triethylentetramin-Lösung mit oder insbesondere ohne Alkali- oder Erdalkalizusatz bei 100 bis 220°C unter autogenem Druck hergestellt. Auch gehören hierzu die isotaktischen Zeolithe nach EP 00 35 727. Die erhaltenen Aluminosilikatzeolithe enthalten je nach Wahl der Einsatzstoffmengen ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 10 bis 40 000. Auch lassen sich derartige Aluminosilikatzeolithe in etherischem Medium, wie in Diethylen glykoldimethylether, in alkoholischem Medium, wie in Methanol oder 1,4-Butanol oder in Wasser synthetisieren.

Der Borosilikatzeolith wird z.B. bei 90 bis 200°C unter autogenem Druck synthetisiert, indem man eine Borverbindung, z.B. H_3BO_3 , mit einer Siliciumverbindung, vorzugsweise hochdispersem Siliciumdioxid in wäßriger Aminlösung, insbesondere in 1,6-Hexandiamin- oder 1,3-Propandiamin- oder Triethylentetramin-Lösung mit und insbesondere ohne Alkali- oder Erdalkalizusatz zur Reaktion bringt. Auch isotaktische Borosilikatzeolithe, hergestellt nach EP 00 34 727, kann man vorteilhaft verwenden. Man kann auch Borosilikatzeolithe verwenden, die statt aus wäßriger Aminlösung aus einer etherischen Lösung, z.B. Diethylen glykoldimethylether oder aus alkoholischer Lösung, z.B. 1,6-Hexandiol auskristallisiert werden.

Zu den verwendbaren siliciumreichen Zeolithen ($\text{Si}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ größer oder gleich 10) gehören auch die bekannten ZSM-Typen sowie Ferrierit und NU-1 sowie Silicalite®, ein Molekularsieb, ein sogenanntes Silica Polymorph.

Die so hergestellten Alumino- und Borosilikatzeolithe können nach ihrer Isolierung, Trocknung bei 100 bis 160°C, vorzugsweise 110°C und Calcinierung bei 450 bis 550°C, vorzugsweise 500°C, mit einem Bindemittel im Verhältnis 90 : 10 bis 40 : 60 Gew.-% zu Strängen oder Tabletten verformt werden. Als Bindemittel eignen sich diverse Aluminiumoxide, bevorzugt Boehmit, amorphe Aluminosilikate mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 25 : 75 bis 90 : 5, bevorzugt 75 : 25, Siliciumdioxid, bevorzugt hochdisperses SiO_2 , TiO_2 , Gemische aus hochdisperssem SiO_2 und hochdisperssem Al_2O_3 sowie Ton. Nach der Verformung werden die Extrudate oder Preßlinge bei 110°C/16 h getrocknet und bei 500°C/16 h calciniert.

Man erhält auch gut geeignete Katalysatoren, wenn der isolierte Alumino- bzw. Borosilikatzeolith direkt nach der Trocknung verformt wird und erst nach der Verformung einer Calcinierung unterworfen wird. Die Alumino- und Borosilikatzeolithe können in reiner Form, ohne Binder, als Stränge oder Tabletten eingesetzt werden, wobei als Versträngungs- oder Peptisierungsmittel z.B. Ethylcellulose, Stearinsäure, Kartoffelstärke, Ameisensäure, Oxalsäure, Essigsäure, Salpetersäure, Ammoniak, Amine, Silikoester und Graphit oder deren Gemische verwendet werden können.

Liegt der Zeolith aufgrund der Art seiner Herstellung nicht in der katalytisch aktiven, aciden H-Form vor, sondern z.B. in der Na-Form, dann kann diese durch Ionenaustausch, z.B. mit Ammoniumionen, und anschließende Calcinierung oder durch Behandlung mit Säuren vollkommen oder partiell in die gewünschte H-Form überführt werden.

Wenn bei der erfindungsgemäßen Verwendung der zeolithischen Katalysatoren eine durch Koksabscheidung bedingte Desaktivierung eintritt, empfiehlt es sich, die Zeolithe durch Abtrennen der Koksablagerung mit Luft oder mit einem Luft/ N_2 -Gemisch bei 400 bis 550°C, bevorzugt 500°C, zu regenerieren. Die Zeolithe erhalten dadurch ihre Anfangsaktivität zurück.

Durch partielle Verkokung (pre-coke) ist es möglich, die Aktivität des Katalysators für ein Selektivitätsoptimum des gewünschten Reaktionsproduktes einzustellen.

Um eine möglichst hohe Selektivität, hohen Umsatz sowie lange Standzeiten zu erreichen, es ist vorteilhaft, die Zeolithe zu modifizieren. Eine geeignete Modifizierung der Katalysatoren besteht z.B. darin, daß man den unverformten oder verformten Zeolithen mit Metallsalzen durch einen Ionenaustausch oder durch Imprägnierung dotiert. Als Metalle werden Alkalimetalle, wie Li, K, Cs, Erdalkalimetalle, wie Mg, Ca, Ba, Erdmetalle, wie B, Al, Ga, Übergangsmetalle, wie Cu, Zn, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, W und Mo, Edelmetalle, wie Pd, Pt, Rh, Ir und seltene Erdmetalle, wie Ce, La, Pr, Nd, eingesetzt.

Zweckmäßigerweise führt man die Dotierung so durch, daß man z.B. den verformten Zeolithen in einem Steigrohr vorlegt und bei 20 bis 100°C, z.B. eine wäßrige oder ammoniakalische Lösung eines Halogenids oder eines Nitrats der vorbeschriebenen Metalle überleitet. Ein derartiger Ionenaustausch kann z.B. an der Wasserstoff-, Ammonium-, Alkaliform des Zeolithen vorgenommen werden. Eine weitere Möglichkeit der Metallaufbringung auf den Zeolithen ist gegeben, indem man das zeolithische Material z.B. mit einem Halogenid, einem Nitrat oder einem Oxid der vorbeschriebenen Metalle in wäßriger, alkoholischer oder ammoniakalischer Lösung imprägniert. Sowohl an einen Ionenaustausch als auch an eine Imprägnierung schließt sich zumindest eine Trocknung, wahlweise eine abermalige Calcinierung an.

Eine mögliche Ausführungsform besteht z.B. darin, daß man $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ oder Cs_2CO_3 in Wasser löst. Mit dieser Lösung wird der verformte oder unverformte Zeolith eine gewisse Zeit, ca. 30 Minuten, getränkt. Die eventuell überstehende Lösung wird am Rotationsverdampfer von Wasser befreit. Danach wird der getränkte Zeolith bei ca. 150°C getrocknet und bei 550°C calciniert. Dieser Tränkvorgang kann mehrmals hintereinander vorgenommen werden, um den gewünschten Metallgehalt einzustellen.

Auch ist es möglich, z.B. eine wäßrige $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung herzustellen und darin den reinen pulverförmigen Zeolithen bei 40 bis 100°C unter Rühren ca. 24 h aufzuschlämmen. Nach Abfiltrieren, Trocknen bei ca. 150°C und Calcinieren bei ca. 500°C kann das so gewonnene zeolithische Material mit oder ohne Bindemittel zu Strängen, Pellets oder Wirbelgut weiterverarbeitet werden.

Ein Ionenaustausch des in der H-Form oder Ammonium-Form oder Alkali-Form vorliegenden Zeolithen kann so vorgenommen werden, daß man den Zeolithen in Strängen oder Pellets in einer Kolonne vorlegt und darüber z.B. eine wäßrige $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung leicht erhöhter Temperatur zwischen 30 und 80°C im Kreislauf 15 bis 20 h leitet. Danach wird mit Wasser ausgewaschen, bei ca. 150°C getrocknet und bei ca. 550°C calciniert.

Eine weitere Möglichkeit der Modifizierung besteht darin, daß man das zeolithische Material — verformt oder

unverformt — einer Behandlung mit Säuren wie Salzsäure, Flußsäure und Phosphorsäure und/oder Wasserdampf unterwirft. Dabei geht man vorteilhaft z.B. so vor, daß man Zeolithe in Pulverform mit 1 n Phosphorsäure 1 h bei 80°C behandelt. Nach der Behandlung wird mit Wasser gewaschen, bei 110°C/16 h getrocknet und bei 500°C/20 h calciniert. Nach einer anderen Arbeitsweise behandelt man Zeolithe vor oder nach ihrer Verformung mit Bindemitteln, z.B. 1 bis 3 h bei Temperaturen von 60 bis 80°C mit einer 3- bis 25 gew.-%igen, insbesondere 12- bis 20 gew.-%igen Salzsäure. Anschließend wird der so behandelte Zeolith mit Wasser gewaschen, getrocknet und bei 400 bis 500°C calciniert.

Eine besondere Ausführungsform für die Säurebehandlung besteht darin, daß man das zeolithische Material vor seiner Verformung bei erhöhter Temperatur mit Flußsäure, die im allgemeinen als 0,001 n bis 2 n, vorzugsweise 0,05 n bis 0,5 n Flußsäure eingesetzt wird, behandelt, beispielsweise durch Erhitzen unter Rückfluß über einen Zeitraum von im allgemeinen 0,5 bis 5 h, vorzugsweise 1 bis 3 h. Nach Isolierung, z.B. durch Abfiltrieren und Auswaschen, des zeolithischen Materials wird dieses zweckmäßig, z.B. bei Temperaturen von 100°C bis 150°C, getrocknet und bei Temperaturen von im allgemeinen 450°C bis 600°C calciniert. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform für die Säurebehandlung wird das zeolithische Material nach seiner Verformung mit Bindemittel bei erhöhter Temperatur, zweckmäßig bei Temperaturen von 50°C bis 90°C, vorzugsweise 1 bis 3 h mit Salzsäure, im allgemeinen 3 bis 25 gew.-%iger Salzsäure, vorzugsweise mit 12 bis 20 gew.-%iger Salzsäure, behandelt. Anschließend wird das zeolithische Material im allgemeinen ausgewaschen und zweckmäßig, z.B. bei Temperaturen von 100 bis 160°C, getrocknet und bei Temperaturen von im allgemeinen 450°C bis 600°C calciniert. Auch eine aufeinanderfolgende Behandlung mit HF und HCl ist gegebenenfalls vorteilhaft.

Die hier beschriebenen Katalysatoren können wahlweise als 2- bis 4-mm-Stränge oder als Tabletten mit 3 bis 5 mm Durchmesser oder als Splitt mit Teilchengröße von 0,1 bis 0,5 mm oder als Wirbelgut eingesetzt werden.

Die für die erfindungsgemäße Umwandlung in der Regel gewählten Reaktionsbedingungen liegen bei der bevorzugten Flüssigphasenreaktion bei 50 bis 300°C, vorzugsweise 100 bis 200°C, und einer Belastung WHSV von 0,1 bis 20 h⁻¹, bevorzugt 0,5 bis 5 h⁻¹ (g Einsatzgemisch/g Katalysator und Stunde).

Es ist möglich, die Reaktion in der Flüssigphase in Suspensions-, Riesel- oder Sumpffahrweise bei Temperaturen zwischen 50 und 300°C, bevorzugt zwischen 100 und 250°C durchzuführen.

Das Verfahren kann bei Normaldruck oder je nach Flüchtigkeit des Lösungsmittels bei vermindertem Druck oder erhöhtem Druck durchgeführt werden. Die Durchführung erfolgt vorzugsweise kontinuierlich.

Das Edukt wird in gelöster Form, z.B. in THF-, Wasser-, Alkohol-, Toluol- oder Petroether-Lösung, zum Einsatz gebracht. Generell ist eine Verdünnung des Eduktes mit derartigen Lösungsmitteln möglich.

Nach der Umsetzung werden die entstandenen Produkte durch übliche Techniken, z.B. durch Destillation oder Kristallisation aus dem Reaktionsgemisch isoliert; nicht umgesetztes Edukt wird gegebenenfalls — wenn nötig — für die erfindungsgemäße Umsetzung zurückgeführt.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Umwandlung von 2-Keto-L-Gulonsäure zu Ascorbinsäure unter Anwendung von heterogener Katalyse erfolgen. Bei technischen Verfahren bietet die heterogene Katalyse gegenüber der homogenen zahlreiche verfahrenstechnische Vorteile, insbesondere bei der Aufarbeitung der Reaktionsgemische. Gegenüber den auch schon für diese Umsetzung als heterogene Katalysatoren verwendeten Ionenaustauschern ist von Vorteil, daß die Zeolithe durch ihre thermische Stabilität die für einen vorteilhaften kontinuierlichen Betrieb wichtigen kurzen Verweilzeiten ermöglichen. Zudem erlauben die Zeolithkatalysatoren eine schnelle und leichte Regenerierung durch Abbrennen des Kontakts, sowie eine einfache Entsorgung.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung.

Beispiele 1 bis 3

Die Reaktionen in der Flüssigphase wurden unter isothermen Bedingungen in einem Rohrreaktor mindestens 6 h lang durchgeführt. Die Reaktionsprodukte wurden durch HPLC und Titration mit Jod-Lösung quantitativ bestimmt. Als Einsatzgemisch diente eine Lösung von 2-Keto-L-Gulonsäure (20 Massen-%) in Wasser. Die Reaktionen wurden unter einem Druck von 12 bar durchgeführt.

Beispiele 4 bis 5

Die Durchführung erfolgte wie in den Beispielen 1 bis 3 beschrieben, jedoch unter Einsatz einer Lösung von 2-Keto-L-Gulonsäuremethylester (25 Massen-%) in Wasser.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Katalysatoren sind:

Katalysator A

Der Borosilikatzeolith des Pentasil-Typs wurde in einer hydrothermalen Synthese aus 640 g hochdispersem SiO₂, 122 g H₃BO₃, 8000 g einer wäßrigen 1,6-Hexandiamin-Lösung (Mischung 50 : 50 Gew.-%) bei 170°C unter autogenem Druck in einem Rührautoklaven hergestellt. Nach Abfiltrieren und Auswaschen wurde das kristalline Reaktionsprodukt bei 100°C/24 h getrocknet und bei 500°C/24 h calciniert. Dieser Borosilikatzeolith setzt sich zusammen aus 94,2 Gew.-% SiO₂ und 2,3 Gew.-% B₂O₃.

Mit diesem Material wurde durch Verformen mit einem Verformungshilfsmittel 2-mm-Stränge hergestellt, die bei 110°C/16 h getrocknet und bei 500°C/24 h calciniert wurden.

Katalysator B

Ein Aluminosilikatzeolith vom Pentasil-Typ wurde unter hydrothermalen Bedingungen bei autogenem Druck und 150°C aus 650 g hochdispersem SiO₂, 203 g Al₂(SO₄)₃ × 18 H₂O in 10 kg einer wäßrigen 1,6-Hexandiamin-Lösung (Mischung 50 : 50 Gew.-%) in einem Rührautoklaven hergestellt. Nach Abfiltrieren und Auswaschen wurde das kristalline Reaktionsprodukt bei 110°C/24 h getrocknet und bei 500°C/24 h calciniert. Dieser Aluminosilikatzeolith enthielt 92,8 Gew.-% SiO₂ und 4,2 Gew.-% Al₂O₃. Mit diesem Material wurden durch Verformen mit einem Verformungshilfsmittel 2-mm-Stränge hergestellt, die bei 110°C/16 h getrocknet und bei 500°C/25 h calciniert wurden.

Die so erhaltenen Stränge wurden mit wäßriger Kupfernitratlösung imprägniert, danach bei 130°C/2 h getrocknet und bei 540°C/2 h calciniert. Der Cu-Gehalt betrug 3,5 Gew.-%.

Katalysator C

Katalysator C wurde hergestellt, indem ein handelsüblicher Na-Y-Zeolith in der Pulverform mit Boehmit (Gewichtsverhältnis 60 : 40) zu 2-mm-Strängen verformt wurde, die bei 110°C/16 h getrocknet und bei 500°C/16 h calciniert wurden.

Die Stränge wurden mit 20%iger NH₄Cl-Lösung (Massenverhältnis 1 : 15) bei 80°C ausgetauscht. Dann wurde Chlorid-frei gewaschen, bei 110°C getrocknet und 5 h bei 500°C calciniert. Der Na-Gehalt betrug 0,07%. Anschließend wurden die erhaltenen Stränge mit wäßriger Lanthannitratlösung imprägniert, danach bei 130°C/2 h getrocknet und bei 540°C/2 h calciniert. Der La-Gehalt betrug 2,9 Gew.-%.

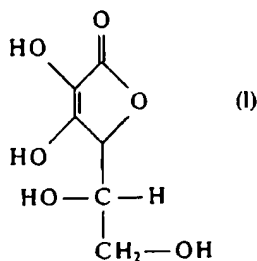
Tabelle 1

Ergebnisse der Versuche 1 bis 5

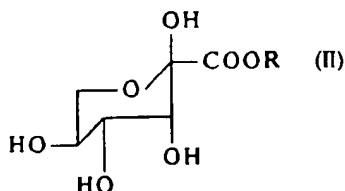
Beispiel	Katalysator	Temperatur [°C]	Umsatz [%]	WHSV [h ⁻¹]	Ausbeute zu Ascorbinsäure [%]
1	B	150	98	2	16,5
2	C	150	100	4	22,0
3	A	150	98	4	44,5
4	B	150	92	2	38,2
5	B	150	92	4	25,6

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ascorbinsäure der Formel I,



dadurch gekennzeichnet, daß man 2-Keto-L-Gulonsäurederivate der Formel II



in der R = H, Alkyl- oder Aryl bedeuten kann, in Gegenwart von Zeolithen als Katalysatoren umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Zeolithe des Pentasil-Typs verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Aluminosilikatzeolithe verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Borosilikatzeolithe verwendet.

5 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Übergangsmetallen dotierte Zeolithe als Katalysatoren verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mit seltenen Erdmetallen dotierte Zeolithe als Katalysatoren verwendet.

10 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren mit Ce und/oder La dotierte Zeolithe verwendet.

o

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



Deutsches Patent- und Markenamt

DEPATISnet

Bibliographic data

Document DE0003843389A1 (Pages: 6)

Criterion	Field	Contents
Title	TI	Verfahren zur Herstellung von Ascorbinsäure
Applicant	PA	BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE
Inventor	IN	Hesse, Michael, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE ; Lerner, Helmut, Dr., 6800 Mannheim, DE ; Steck, Werner, Dr. ; Schaper, Michael, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE
Application date	AD	23.12.1988
Application number	AN	3843389
Country of application	AC	DE
Publication date	PUB	28.06.1990
Priority data	PRC PRN PRD	
IPC main class	ICM	C07D 307/62
IPC subclass	ICS	B01J 29/04
IPC additional information on description	ICA	
IPC index class	ICI	
Abstract	AB	Verfahren zur Herstellung von Ascorbinsäure der Formel I, das \$F1 dadurch gekennzeichnet ist, daß man 2-Keto-L-Gulonsäurederivate der Formel II \$F2 in der R = H, Alkyl- oder Aryl bedeuten kann, in Gegenwart von Zeolithen als Katalysatoren umsetzt.

[Back to result list](#) | [Print](#) | [PDF display](#) | [Close](#)

© DPMA 2001

RL

- (19) **Federal Republic of Germany**
German Patent Office
 (12) **Laid Open Patent Application**
 (11) **DE 38 43 389 A1**

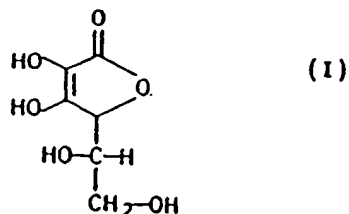
- (51) Int. Cl.⁵:
C 07 D 307/62
B 01 J 29/04

- (21) Filing Number: P 38 43 389.3
 (22) Application Date: December 23, 1988
 (43) Laid Open to Public Inspection: June 28, 1990

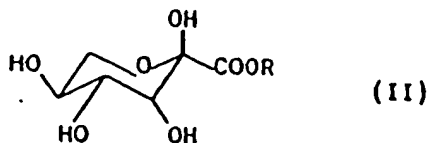
-
- (71) Applicant:
 BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

- (72) Inventor:
 Hesse, Michael, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;
 Lerner, Helmut, Dr., 6800 Mannheim, DE;
 Steck, Werner, Dr.; Schaper, Michael, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE

-
- (54) Process for the Preparation of Ascorbic Acid
 Process for the preparation of ascorbic acid of Formula I,



characterized by the fact that 2-keto-L-gulonic acid derivatives of Formula II



in which R = H, alkyl, or aryl, are allowed to react in the presence of zeolites as catalysts.

Translated from German by:
 Michael J. Sidor & Co., Inc.
 527 S. Mitchell Ave.
 Arlington Heights, IL 60005
 (847) 259-7697
 File No.: MS3224

Description

The invention concerns a process for the preparation of ascorbic acid by the reaction of 2-keto-L-gulonic acid or derivatives thereof in the presence of solid acid catalysts.

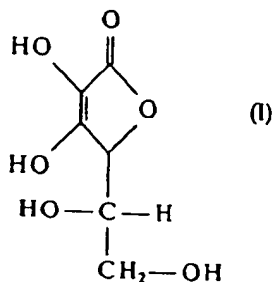
The rearrangement of 2-keto-L-gulonic acid (KGA) or its derivatives to ascorbic acid is fundamentally known. This problem has been presented in detail in a review article (see T. C. Crawford, S. A. Crawford, *Adv. in Carbohydr. Chem.* 37 (1980), 96-105).

Generally used to transform KGA into L-ascorbic acid are processes in which KGA undergoes rearrangement in complicated procedures. This rearrangement can take place under various conditions (e.g., in an acidic or basic manner via a KGA ester).

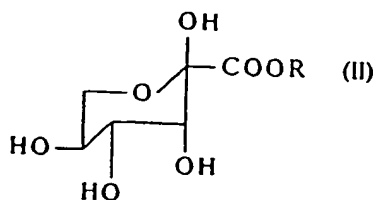
A big drawback of all these procedures is that large volumes of fluids must be moved and reagent additives are required in order to make a smooth rearrangement possible. These additives lead to a substantial salt load or necessitate several separations or tedious workup steps in order to isolate the sensitive ascorbic acid.

For reasons of environmental technology and for reasons of cost, these process techniques therefore pose problems and a process was sought that avoids the drawbacks mentioned above.

It has now been found that ascorbic acid can be prepared in a continuous process on zeolites, as catalyst, from KGA or its derivatives, whereby the drawbacks mentioned above are avoided, the ascorbic acid



being prepared by reaction of 2-keto-L-gulonic acid of Formula II,



in which R = H, alkyl, or aryl, in the presence of zeolites as catalysts.

Zeolites are crystalline aluminosilicates that have a highly ordered structure with a rigid three-dimensional network of SiO_4 and AlO_4 tetrahedra, joined through common oxygen atoms. The ratio of the Si and Al atoms to oxygen is 1 : 2. The electrovalence of the aluminum-containing tetrahedra is balanced through the incorporation of cations into the crystal – for example, alkali or hydrogen ions. Cation exchange is possible. The spaces between the tetrahedra are occupied by water molecules prior to dehydration by drying or calcination.

In the zeolites, in place of aluminum, other elements, such as B, Ga, Fe, Cr, V, As, Sb, or Be can also be incorporated into the lattice in an isomorphic manner.

According to their structure, the zeolites are subclassified into various groups. In the mordenite group and the chabasite chain, the zeolites are formed of chains and layers, respectively, of tetrahedra, whereas, in the faujasite group, the tetrahedra are arranged to form polyhedra – for example, to form a cubooctahedron that is made up of four-membered rings and six-membered rings. Depending on the linkage of the cubooctahedra, which results in the formation of cavities and pores of different size, zeolites are distinguished as being of type A, L, X, or Y.

Catalysts that come into consideration for the process of the invention are zeolites from the mordenite group or narrow-pore zeolites of the erionite or chabasite type or zeolites of the faujasite type – for example, Y, X, or L zeolites.

It is especially advantageous to use zeolites of the pentasil type. As basic building block, these have in common a five-membered ring made up of SiO_4 tetrahedra. They are characterized by a high $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ratio as well as by pore sizes that lie between those of zeolites of type A and those of type X or Y.

The zeolites that can be used can have different chemical compositions. Suitable for the process of the invention, for example, are aluminosilicate and iron, beryllium, gallium, chromium, arsenic, antimony, and bismuth silicate zeolites or mixtures thereof as well as aluminosilicate or iron silicate zeolites of the pentasil type. The aluminosilicate zeolite is prepared, for example, from an aluminum compound, preferably $\text{Al}(\text{OH})_3$ or $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, and a silicon component, preferably highly disperse silicon dioxide, in aqueous amine solution, particularly in polyamines like 1,6-hexadiazine or 1,3-propyldiazine or triethylenetetramine solution, with or, in particular, without alkali or alkaline earth addition, at 100 to 220°C under autogenous pressure. Included here are also the isotactic zeolites in accordance with EP 00 35 727. The aluminosilicate zeolites obtained contain, depending on the choice of the amounts of starting materials, an $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of 10 to 40,000. Aluminosilicate zeolites of this kind can also be synthesized in ether media, such as in diethylene glycol dimethyl ether, in alcoholic medium, such as in methanol or 1,4-butanol, or in water.

The borosilicate zeolite is synthesized, for example, at 90 to 200°C under autogenous pressure, by causing a boron compound, such as H_3BO_3 , to react with a silicon compound, preferably highly disperse silicon dioxide, in aqueous amine solution, particularly in 1,6-hexadiazine or 1,3-propyldiazine or triethylenetetramine solution with or, in particular, without alkali or alkaline earth addition. Isotactic borosilicate zeolites prepared in accordance with EP 00 34 727 can be used advantageously. It is also possible to use borosilicate zeolites that have been crystallized from an ether solution – for example, from diethylene glycol dimethyl ether – or from an alcoholic solution – for example, from 1,6-hexanediol – instead of from an aqueous amine solution.

Belonging to the silicon-rich zeolites ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ greater than or equal to 10) that can be used are also the known ZSM types as well as ferrierite and NU-1 and also Silicalite®, a molecular sieve, a so-called silica polymorph.

The aluminosilicate and borosilicate zeolites prepared in this way can be shaped into strands or tablets by use of a binder in a ratio of 90 : 10 to 40 : 60 wt % after their isolation, drying at 100 to 160°C, preferably 110°C, and calcination at 450 to 550°C, preferably 500°C. Suitable as binders are diverse aluminum oxides, preferably boehmite, amorphous aluminosilicates with an $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of 25 : 75 to 90 : 5 [sic], preferably 75 : 25, silicon dioxide, preferably highly disperse SiO_2 , TiO_2 , and mixtures of highly disperse SiO_2 and highly disperse Al_2O_3 , as well as

clay. After the molding, the extrudates or press-molded shapes are dried at 110°C / 16 h and calcined at 500°C / 16 h.

Well-suited catalysts are also obtained if the isolated aluminosilicate or borosilicate zeolites are shaped directly after the drying and subjected to calcination only after the shaping. The aluminosilicate and borosilicate zeolites can be employed in pure form, without binder, as strands or tablets, whereby, as strand-forming or peptizing agent, for example, ethylcellulose, stearic acid, potato starch, formic starch [sic] [Translator's Note: Probably "formic acid" is meant.], oxalic acid, acetic acid, nitric acid, ammonia, amines, silicoesters, and graphite or mixtures thereof can be used.

If, owing to the nature of its preparation, the zeolite is not present in the catalytically active, acidic H form, but rather, for example, in the Na form, then the zeolite can be converted completely or partially into the desired H form by ion exchange with, for example, ammonium ions and subsequent calcination or else by treatment with acids.

If, in the use of the zeolitic catalysts in accordance with the invention, a deactivation is brought about by coke deposition, it is recommended that the zeolites be regenerated by separation of the coke deposit by using air or an air / N₂ mixture at 400 to 550°C, preferably 500°C. In this way, the zeolites regain their initial activity.

Through partial precoking, it is possible to adjust the activity of the catalyst to a selectivity optimum for the desired reaction product.

In order to attain the highest possible selectivity, a high conversion, and long service lives, it is advantageous to modify the zeolites. A suitable modification of the catalysts consists, for example, in doping the unshaped or shaped zeolites with metal salts through ion exchange or through impregnation. Employed as metals are alkali metals, such as Li, K, and Cs, alkaline earth metals, such as Mg, Ca, and Ba, earth metals, such as B, Al, and Ga, transition metals, such as Cu, Zn, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, W, and Mo, noble metals, such as Pd, Pt, Rh, and Ir, and rare earth metals, such as Ce, La, Pr, and Nd.

It is appropriate to carry out the doping in such a way that, for example, the shaped zeolites, are placed in an ascending tube and an aqueous or ammonia solution of a halide or a nitrate of the metals listed above is passed through the tube at 20 to 100°C. An ion exchange of this kind can be undertaken, for example, on the hydrogen, ammonium, or alkali form of the zeolite. A further possibility for introducing metals onto the zeolites is provided by

impregnating the zeolitic material with, for example, a halide, a nitrate, or an oxide of the metals listed above in aqueous, alcoholic, or ammonia solution. At least one drying and, as desired, a renewed calcination follows both ion exchange and impregnation.

A possible embodiment consists, for example, in dissolving $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ or $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ or $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ or $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ or Cs_2CO_3 in water. The shaped or unshaped zeolite is impregnated with this solution for a specific length of time, approximately 30 minutes. Water is removed from the supernatant solution possibly present on a rotary evaporator. Afterwards, the impregnated zeolite is dried at approximately 150°C and calcined at 550°C . This impregnation operation can be performed several times in succession in order to adjust the desired metal content.

It is also possible to prepare an aqueous $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ and to slurry in it the pure zeolites, in powder form, at 40 to 100°C by stirring for approximately 24 h. After filtration, drying at approximately 150°C , and calcination at approximately 500°C , the zeolitic material obtained in this way is further processed, with or without binder, into strands, pellets, or fluidized material.

An ion exchange of the zeolites present in the H form or ammonium form or alkali form can also be performed in such a way that the zeolites, in strands or pellets, are placed in a column and through this column is circulated, for example, an aqueous $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ solution at a slightly elevated temperature of between 30 and 80°C for 15 to 20 h. Afterwards, washing with water, drying at approximately 150°C , and calcination at approximately 550°C are carried out.

A further possibility of modification consists in subjecting the zeolitic material ~~to~~ shaped or unshaped – to treatment with acids, such as hydrochloric acid, fluoric acid, and phosphoric acid and / or steam. Here, it is advantageous to proceed in such a way that, for example, zeolites in powder form are treated with 1 N phosphoric acid for 1 h at 80°C . After the treatment, washing with water, drying at 110°C / 16 h, and calcination at 500°C / 20 h is carried out. According to another method of operation, zeolites, before or after their shaping with binders, are treated, for example, for 1 to 3 h at temperatures of 60 to 80°C with 3 to 25%, in particular 12 to 20%, hydrochloric acid. Subsequently, the zeolite treated in this way is washed with water, dried, and calcined at 400 to 500°C .

A special embodiment for carrying out acid treatment consists in treating the zeolitic material, prior to its shaping, at elevated temperature with fluoric acid, which is generally employed in 0.001 N to 2 N, preferably 0.05 N to 0.5 N concentration, for example by heating

under reflux over a period of, in general, 0.5 to 5 h, preferably 1 to 3 h. After isolation – for example, by filtering and washing – of the zeolitic material, it is appropriate to dry the latter at, for example, temperatures of 100°C to 150°C and to calcine it at temperatures of, in general, 450 to 600°C. In accordance with another preferred embodiment for carrying out acid treatment, the zeolitic material, after its shaping with binders, is treated, at elevated temperature, appropriately at temperatures of 50 to 90°C, preferably for 1 to 3 h with hydrochloric acid, generally 3 to 25% hydrochloric acid, preferably with 12 to 20% hydrochloric acid. Subsequently, the zeolitic material is, in general, washed and, appropriately, dried, for example at temperatures of 100 to 160°C, and calcined at temperatures of, in general, 450 to 600°C. Successive treatment with HF and HCl is also advantageous, if necessary.

The catalysts described here can be employed, as desired, as 2- to 4-mm strands or as tablets with a diameter of 3 to 5 mm or as chips with a particle size of 0.1 to 0.5 mm or as fluidized material.

The reaction conditions chosen, as a rule, for the rearrangement in accordance with the invention lie, in the case of the preferred liquid-phase reaction, at 50 to 300°C, preferably 100 to 200°C, and a WHSV load of 0.1 to 20 h⁻¹, preferably 0.5 to 5 h⁻¹ (g starting material mixture / g catalyst and hour).

It is possible to carry out the reaction in the liquid phase, in suspension, in a percolated or pooled manner at temperatures of between 50 and 300°C, preferably of between 100 and 250°C.

The process can be carried out at normal pressure or, depending on the volatility of the solvent, at reduced pressure or elevated pressure. Preferably, it is carried out continuously.

The starting material, dissolved in, for example, THF, water, alcohol, toluene, or petroleum ether solution, is brought to reaction. In general, a dilution of the starting material with solvents of this kind is possible.

After the reaction, the products formed are isolated by conventional techniques – for example, by distillation or crystallization – from the reaction mixture; if desired, unreacted starting material is returned – if required – to the reaction in accordance with the invention.

By means of the process of the invention, the rearrangement of 2-keto-L-gulonic acid to ascorbic acid can take place by using heterogeneous catalysis. In industrial processes, heterogeneous catalysis presents numerous advantages over homogeneous catalysis in terms of process engineering, in particular in the workup of the reaction mixture. In contrast to the ion

exchangers already also used as heterogeneous catalysts for this reaction, it is of advantage that the zeolites, through their thermal stability, make possible the short residence times that are important for an advantageous continuous operation. In addition, the zeolite catalysts allow a rapid and facile regeneration by combustion of the contact, as well as simple disposal.

The following examples illustrate the invention.

Examples 1 to 3

The reaction were carried out in the liquid phase under isothermal conditions in a tubular reactor for at least 6 h. The reaction products were determined quantitatively by HPLC and titration with iodine solution. Serving as starting material mixture was a solution of 2-keto-L-gulonic acid (20 wt %) in water. The reactions were carried out under a pressure of 12 bar.

Examples 4 and 5

The procedure described in Examples 1 to 3 was carried out except that a solution of 2-keto-L-gulonic acid (25 wt %) in water was employed.

The catalysts employed for the process of the invention are:

Catalyst A

The borosilicate zeolite of the pentasil type was prepared in a hydrothermal synthesis from 640 g of highly disperse SiO_2 , 122 g of H_3BO_3 , 8,000 g of an aqueous 1,6-hexadamine solution (mixture 50 : 50 wt %) at 170°C under autogenous pressure in a stirred autoclave. After filtration and washing, the crystalline reaction product was dried at 100°C / 24 h and calcined at 500°C / 24 h. This borosilicate zeolite is composed of 94.2 wt % SiO_2 and 2.3 wt % B_2O_3 .

Strands that were 2 mm in length were prepared from this material by means of a shaping device, dried at 110°C / 16 h, and calcined at 500°C / 24 h.

Catalyst B

An aluminosilicate zeolite of the pentasil type was prepared under hydrothermal conditions at autogenous pressure and 150°C from 650 g of highly disperse SiO₂ and 203 g of Al₂(SO₄)₃ × 18 H₂O in 10 kg of an aqueous 1,6-hexadamine solution (mixture 50 : 50 wt %) in a stirred autoclave. After filtration and washing, the crystalline reaction product was dried at 110°C / 24 h and calcined at 500°C / 24 h. This aluminosilicate zeolite was composed of 92.8 wt % SiO₂ and 4.2 wt % Al₂O₃. Strands that were 2 mm in length were prepared from this material by means of a shaping device, dried at 110°C / 16 h, and calcined at 500°C / 25 h.

The strands obtained in this way were impregnated with aqueous copper nitrate solution, then dried at 130°C / 2 h and calcined at 540°C / 2 h. The Cu content was 3.5 wt %.

Catalyst C

Catalyst C was prepared by shaping commercially available Na Y zeolite in powder form together with boehmite (weight ratio 60 : 40) into 2-mm strands, which were dried at 110°C / 16 h and calcined at 500°C / 16 h.

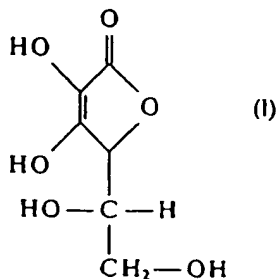
The strands were subjected to exchange with 20% NH₄Cl solution (weight ratio 1 : 15) at 80°C. They were then washed until free of chloride, dried at 110°C, and calcined at 500°C for 5 h. The Na content was 0.07%. Subsequently, the strands obtained were impregnated with aqueous lanthanum nitrate solution, then dried at 130°C / 2 h and calcined at 540°C / 2 h. The La content was 2.9 wt %.

Table 1
Results of Experiments 1 to 5

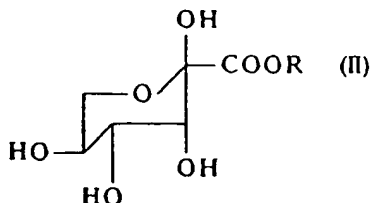
Example	Catalyst	Temperature [°C]	Conversion [%]	WHSV [h ⁻¹]	Yield of ascorbic acid [%]
1	B	150	98	2	16.5
2	C	150	100	4	22.0
3	A	150	98	4	44.5
4	B	150	92	2	38.2
5	B	150	92	4	25.6

Patent Claims

1. Process for the preparation of ascorbic acid of Formula I,



characterized by the fact that 2-keto-L-gulonic acid derivatives of Formula II



in which R = H, alkyl, or aryl, are allowed to react in the presence of zeolites as catalysts.

2. Process in accordance with Claim 1 characterized by the fact that, as catalysts, zeolites of the pentasil type are used.

3. Process in accordance with Claim 1 characterized by the fact that, as catalysts, aluminosilicate zeolites are used.

4. Process in accordance with Claim 1 characterized by the fact that, as catalysts, borosilicate zeolites are used.

5. Process in accordance with Claim 1 characterized by the fact that, as catalysts, zeolites doped with transition metals are used.

6. Process in accordance with Claim 1 characterized by the fact that, as catalysts, zeolites doped with rare earth metals are used.

7. Process in accordance with Claim 6 characterized by the fact that, as catalysts, zeolites doped with Ce and / or La are used.